



AUSLEGESCHRIFT 1 019 288

U 2766 IVb/120

ANMELDETAG: 11. MAI 1954

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 14. NOVEMBER 1957

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen, granulierten Oxyalkylstärken, deren Granulatform der Originalstärke entspricht und die entweder in kaltem Wasser löslich oder in heißem Wasser löslich und in kaltem Wasser unlöslich sind.

Es ist bereits bekannt, Äthylenoxyd oder andere 1, 2-Alkylenoxyde mit Stärke unter Bildung von Oxyäthylderivaten bei Temperaturen zwischen 15 und 50°C in Gegenwart von Feuchtigkeit und Alkalien, z. B. Natriumhydroxyd, umzusetzen; doch wirkt die Gegenwart von Natronlauge schädlich auf die Teilchengröße der Stärke.

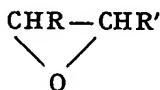
Gemäß der Erfindung wird nun feinverteilte, nicht gequollene Stärke oder dextrinhaltige Stärke bei Temperaturen zwischen 15 und 50°C mit 20 bis 75 Gewichtsprozent eines 1, 2-Alkylenoxyds in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines tertiären Alkylamins, das 1 bis 6 Kohlenstoffatome in jeder Alkylgruppe aufweist, oder Triphenylamin und in Gegenwart von 10 bis 25 Gewichtsprozent Feuchtigkeit umgesetzt.

In kaltem Wasser lösliche Oxyalkylstärken werden durch Umsetzen der Stärke mit 50 bis 75% des 1, 2-Alkylenoxyds unter den obigen Bedingungen hergestellt. Die Prozente beziehen sich auf das Trockengewicht der Stärke. Bei Verwendung von Propylenoxyd oder eines höheren Alkylenoxyds genügen so geringe Mengen wie 40%, bezogen auf das Gewicht der Stärke, um in kaltem Wasser lösliche Oxyalkylstärken herzustellen.

Die Reaktion wird bei Temperaturen zwischen 15 und 50°, vorzugsweise zwischen 20 und 35°C, am günstigsten in Gegenwart eines inerten Gases, wie Stickstoff, durchgeführt. Sie kann auch in Gegenwart eines inerten, die Stärke und die Oxyalkylstärke nicht lösenen Verdünnungsmittels durchgeführt werden.

Wenn feste, granulierte Oxyalkylstärken hergestellt werden sollen, die in heißem (90°C) Wasser löslich, jedoch in kaltem Wasser unlöslich sind, wird die Stärke mit 20 bis 40 Gewichtsprozent des 1, 2-Alkylenoxyds unter den obigen Bedingungen umgesetzt.

Für das Verfahren geeignete 1, 2-Alkylenoxyde umfassen Äthylenoxyd, 1, 2-Propylenoxyd, Isobutylenoxyd, sym. Dimethyläthylenoxyd und andere Alkylenoxyde der Formel



in der R und R' jeweils Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen darstellen.

Die bei dem Verfahren verwendeten tertiären Amine besitzen Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Auch Triphenylamin kann verwendet werden, doch werden Trimethylamin und Triäthylamin vorgezogen,

Verfahren

zur Herstellung von fester, granulierter, wasserlöslicher Oxyalkylstärke

Anmelder:

Union Carbide Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Patentanwalt,
Köln 1, Deichmannhaus

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 19. Mai 1953

Aubrey Ernest Broderick, South Charleston, W. Va.
(V. St. A.),

ist als Erfinder genannt worden

2

da sie am stärksten katalytisch beim Verfahren wirken und auf Grund ihrer größeren Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit leichter in der Reaktionsmischung dispergiert werden können.

Wenn die Reaktionstemperatur während der Herstellung eines festen, granulierten Produktes unter Verwendung einer zur Herstellung einer kaltwasserlöslichen Oxyalkylstärke ausreichenden Alkylenoxydmenge sehr weit über 35°C ansteigt, besteht die ernsthafte Gefahr, daß die Oxyalkylstärketeilchen zu einer plastischen Masse zusammenschmelzen, durch die eine kontinuierliche Bewegung äußerst schwierig oder sogar unmöglich wird.

Die Reaktion wird bei Drücken durchgeführt, die so nah wie möglich bei dem Atmosphärendruck liegen. Es ist üblich, das Reaktionsgefäß nach Zugabe der Stärke und des gegebenenfalls erforderlichen Wassers zu evakuieren, jedoch vor der Zugabe des Amins und Alkylenoxyds, und danach das Vakuum mit Stickstoff aufzufüllen.

Die kaltwasserlöslichen Oxyalkylstärken gemäß der Erfindung ergeben wässrige Lösungen, die üblicherweise p_{H} -Werte von 11,0 bis 11,5 besitzen. Die Reaktions-

produkte können durch Zugabe von Kohlendioxyd gegen Ende der Reaktion neutralisiert werden, wobei eine wässrige Lösung mit einem p_{H} von 8 bis 8,5 erhalten wird. Eine weitere Verminderung des p_{H} -Wertes kann durch Behandlung mit einer schwachen Säure, wie Essigsäure, erzielt werden.

Bei der Herstellung einer Oxyalkylstärke in fester Form durch Umsetzung der Stärke mit mehr als 55% ihres Gewichtes an Alkylenoxyd ist es gemäß der Erfindung erforderlich, die Reaktion in Gegenwart eines inerten, nicht lösenden Verdünnungsmittels für die Stärke und den Stärkeäther durchzuführen, um ein Zusammenschmelzen der Stärkederivateilchen zu verhindern. Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind die sekundären und tertiären Alkanole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Pentanol-(3) und dessen Mischungen mit einem niederen Alkoxyisopropanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkoxygruppen, Isopropanol, sekundäre und tertiäre Butanole, Di-n-butyläther, Toluol und Methylisobutylketon. Nach beendeter Umsetzung wird das inerte Verdünnungsmittel unter Vakuum entfernt, wobei auch ein großer Teil des Wassers mitentfernt wird, im allgemeinen als azeotropes Gemisch mit der organischen Flüssigkeit, und ein verdünnungsmittel-freies trockenes Produkt in Form eines frei fließenden Pulvers verbleibt.

Bei Verwendung von Äthylenoxyd als Reaktionspartner beim Verfahren gemäß der Erfindung werden keine kaltwasserlöslichen Oxyäthylstärken erhalten, wenn nicht mindestens 50% Äthylenoxyd (bezogen auf das Trockengewicht der Stärke) verwendet werden. Bei Anwendung von 1,2-Propylenoxyd werden kaltwasserlösliche Produkte erhalten, wenn Mengen verwendet werden, die etwa 40 bis 75 Gewichtsprozent der Stärke entsprechen.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung erläutert.

Beispiel 1

In ein mit einem Mantel und Rührer versehenen Reaktionsgefäß wurden 1360 g lufttrockne, gepulverte Kornstärke (1242,3 g wasserfrei) unter Bewegung in 1 Stunde eingefüllt, während tropfenweise 160 g Wasser zugegeben wurden. Die Mischung wurde auf einen Druck von 711,2 mm Wassersäule evakuiert, mit Stickstoff gereinigt und anschließend wieder evakuiert. Es wurden dann 75,2 g Triäthylamin unter Bewegung innerhalb einer Stunde zugegeben, während die Mischung auf etwa 30°C gehalten wurde. Dann wurden 902,7 g Äthylenoxyddampf in 19,5 Stunden langsam in die Mischung eingeführt. 4,5 Stunden nach Beginn der Äthylenoxydzugabe wurden 406,3 g eines inerten, nicht lösenden Verdünnungsmittels zugegeben. Die Mischung wurde weitere 4 Stunden umgesetzt, und danach wurden 194 g des inerten Verdünnungsmittels zugegeben. Das inerte Verdünnungsmittel bestand aus 67 g Methoxyisopropanol, 180 g wassergesättigtem Pentanol-(3) und 353 g wasserfreiem Pentanol-(3). Das Reaktionsgefäß wurde dann durch Umlauf von warmem Wasser durch den Mantel auf 30 bis 35°C unter Vakuum erwärmt, um das Verdünnungsmittel und so viel Wasser zu entfernen, wie dem azeotropen Gemisch von Wasser und Verdünnungsmittel entsprach. Das Destillat, das nicht umgesetztes Äthylenoxyd enthielt, wurde wiedergewonnen. Die erhaltene Oxyäthylstärke war sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser löslich. Das wasserfreie Pulver hatte einen Stickstoffgehalt von 0,35%. Eine 5%ige wässrige Lösung, die bei Zimmertemperatur hergestellt und filtriert wurde, besaß eine Viskosität von 2800 Centipoise bei 20°C und einen p_{H} -Wert von 6.

Beispiel 2

Ein Reaktionsgefäß gemäß Beispiel 1 wurde mit 4530 g (4032,8 g wasserfrei) gepulverter Kornstärke beschickt, und in 2 Stunden wurden 299,7 g Wasser unter Bewegung der Mischung zugegeben. Das Gefäß wurde dann evakuiert und in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Stickstoff gereinigt. Es wurden dann 214,9 g Triäthylamin in 1½ Stunde unter innigem Mischen zugegeben. Danach wurden in 21 Stunden 2109 g Äthylenoxyddampf in das Gefäß eingeführt, während im wesentlichen, außer zu Beginn und Ende der Reaktionszeit, der Atmosphärendruck aufrechterhalten wurde. Die Temperatur wurde zwischen 17,5 und 30°C gehalten. Nach Evakuierung des Gefäßes zur Entfernung des überschüssigen Äthylenoxyds bestand die zurückbleibende Oxyäthylstärke aus einem weißen Pulver, das sowohl in heißem (90°C) als auch in kaltem Wasser löslich war. Die Ausbeute entsprach 96,3%, bezogen auf die Gesamtgewichte von Stärke, Äthylenoxyd und Triäthylamin. Die Viskosität einer bei 20°C mit einem p_{H} von 6,5 hergestellten 5%igen Lösung betrug 3000 Centipoise. Eine derart hergestellte Kaltwasserlösung ist als Klebstoff in der Tapetenindustrie besonders geeignet.

Beispiel 3

Ein dampfdichtes Reaktionsgefäß, das mit Rühr- und Mischvorrichtungen ausgestattet war, wurde mit 1360 g gepulverter, lufttrockner Stärke (1215,3 g wasserfrei) und 136,2 g Wasser beschickt, wobei das letztere innerhalb eines Zeitraums von 2 Stunden unter Bewegung zugegeben wurde. Nach Reinigung des Gefäßes mit Stickstoff und Evakuierung auf einen absoluten Druck von 703,5 mm Wassersäule wurden 50,3 g Triäthylamin zugegeben und danach 50,74 g Propylen verdampft und allmählich in kleinen Anteilen in derart abgemessenen Abständen in die Mischung eingeführt, daß erhöhte Reaktionstemperaturen von nicht über 30°C aufrechterhalten wurden. Nach 92 Stunden wurde das Gefäß evakuiert. Die zurückbleibende Oxypropylstärke wurde als weißes Pulver gewonnen, das sowohl in heißem als auch in kaltem Wasser löslich war und Lösungen ergab, die bei Zimmertemperaturen stabil waren. Eine daraus kalt hergestellte und filtrierte 5%ige Lösung besaß eine Viskosität von 950 Centipoise, gemessen bei 20°C, und einen p_{H} -Wert von 6. Die Ausbeute betrug über 95%, bezogen auf die gemeinsamen Gewichte von Stärke, Propylenoxyd und Triäthylamin.

Beispiel 4

Das im Beispiel 3 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 1360 g lufttrockner, gepulverter Kornstärke (1215 g wasserfrei) beschickt, und in 2 Stunden wurden 136 g Wasser tropfenweise unter Bewegung der Mischung zugegeben. Das Gefäß wurde danach mit Stickstoff gereinigt und auf einen Druck von 703,6 mm Wassersäule evakuiert. Es wurden 50 g Triäthylamin und danach 150,7 g Äthylenoxyddampf zugegeben. Anschließend wurden in 62 Stunden 548,5 g Propylenoxyd in die Mischung eingeführt und umgesetzt. Die Temperatur stieg dabei nicht über etwa 31°C. Die gebildete Oxyäthyl-oxypropylstärke wurde als weißes Pulver gewonnen, das sowohl in heißem als auch in kaltem Wasser löslich war und stabile Lösungen bildete, die bei mehrere Tage langem Stehen bei Zimmertemperatur keine Gelbildung aufwiesen. Eine kalt hergestellte und filtrierte 5%ige Lösung besaß eine Viskosität von

389 Centipoise bei 20° C und einen pH-Wert von 6. Es wurde eine 91%ige Ausbeute erhalten, bezogen auf die Gesamtgewichte von Stärke, Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Triäthylamin.

Beispiel 5.

Nachdem in einem flüssigkeitsdichten Reaktionsgefäß 361,2 g mit Wasser zu einer Paste verrührter Kornstärke (219 g wsaserfrei) und 1135 g lufttrockne, gepulverte Kornstärke (1025 g wasserfrei) 30 Minuten gemischt worden waren, wurde das Gefäß geschlossen, evakuiert, mit Stickstoff gereinigt und wieder auf einen Druck von 711,2 mm Wassersäule evakuiert. Es wurden dann 38,3 g Trimethylamindämpfe zugegeben und die Reaktionsmischung weiterbewegt. In 12 Stunden wurden 15 dann 450 g 99,3%iges Äthylenoxyd unter Kühlung der Mischung zugegeben, um ein Ansteigen der Reaktions-temperatur auf über 38° C zu verhindern. Nach weiteren 7 Stunden Mischen, während ein Vakuum von etwa 20 381 mm Druck Wassersäule aufrechterhalten wurde, wurde das Äthylenoxyd abgezogen und die zurückbleibende Oxyäthylstärke als weißes Pulver gewonnen, das im wesentlichen im kalten Wasser unlöslich, jedoch in heißem Wasser (90° C) löslich war. Eine heiß hergestellte (90° C) 5%ige wäßrige Lösung besaß eine Viskosität von 25 231 Centipoise bei 20° C und einen pH-Wert von 6,3. Der Stickstoffgehalt des wasserfreien Produktes betrug 0,47%.

Bei der Extraktion des Produktes mit Methanol und Verdampfung des Methanols wurde eine kleine Menge 30 einer dunklen viskosen Flüssigkeit erhalten, die 4,7% Stickstoff enthielt und wohl das Additionsprodukt von Trimethylamin an Äthylenoxyd ist. Eine 5%ige wäßrige Lösung der durch diese Extraktion gereinigten Oxyäthylstärke besaß eine Viskosität von 340 Centipoise 35 bei 20° C und einen pH-Wert von 7,3. Die trockne, extrahierte Oxyäthylstärke wies einen Stickstoffgehalt von 0,04 Gewichtsprozent auf.

Beispiel 6

Eine Mischung von 375,2 g mit Wasser zu einer Paste 40 verrührter Kornstärke und 1135 g lufttrockner, gepulverte Kornstärke (Gesamtstärke wasserfrei 1227,5 g) wurde in ein flüssigkeitsdichtes Gefäß eingebracht und dieses evakuiert und mit Stickstoff in der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Weise gereinigt. Danach wurden unter Bewegung 53 g Triäthylamin in 15 Minuten zugegeben und anschließend 451,3 g 96,9%iges Äthylenoxyd. Die Reaktion wurde dann 19 Stunden fortgesetzt, während ein etwa bei Atmosphärendruck 50 liegender Druck und Temperaturen innerhalb des Bereichs von etwa 25 bis etwa 34° C aufrechterhalten wurden. Die sich bildende Oxyäthylstärke wurde als weißes Pulver in einer Ausbeute von 92,4%, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Stärke, des Triäthylamins und des Äthylenoxyds, gewonnen. Das Produkt war in kaltem Wasser unlöslich, jedoch in heißem Wasser (90° C) vollkommen löslich. Eine bei 90° C hergestellte 5%ige wäßrige Lösung besaß bei 20° C eine Viskosität von 151 Centipoise und einen pH-Wert von 6. 55 Der Stickstoffgehalt des wasserfreien Produktes betrug 0,37%.

Ein Teil dieses Produktes ergab nach Extraktion mit Methanol und Verdampfung des Methanols und Wassers aus dem Extrakt eine viskose Flüssigkeit mit einem 60 Stickstoffgehalt von 4,1 Gewichtsprozent. Eine filtrierte, wäßrige 5%ige Lösung der extrahierten Oxyäthylstärke besaß eine Viskosität von 229 Centipoise bei 20° C und einen pH-Wert von 8. Der Stickstoffgehalt des wasserfreien, extrahierten Stärkeäthers betrug 0,04%. 70

Beispiel 7

Ein flüssigkeitsdichtes Reaktionsgefäß wurde mit 1045 g lufttrockner (956,4 wasserfrei), teilweise dextrinierter Stärke beschickt, und unter kontinuierlichem Mischen wurden 142,3 g Wasser in 2 Stunden und anschließend 38,8 g Triäthylamin und danach 422,4 g Äthylenoxyd in der im Beispiel 6 beschriebenen Weise zugegeben. Die Reaktion wurde 23 Stunden fortgesetzt und die entstehende Oxyäthylstärke als schwachgelbes Pulver in einer Menge gewonnen, die einer Ausbeute von etwa 92%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Stärke, des Äthylenoxyds und Triäthylamins, entsprach. Das Produkt war in kaltem Wasser unlöslich, jedoch unter Rühren in heißem Wasser (90° C) löslich. Eine heiß hergestellte, 5%ige wäßrige, filtrierte Lösung besaß eine Viskosität von 34 Centipoise bei 20° C und einen pH-Wert von 6,5.

Beispiel 8

Im Verlauf von 2 Stunden wurden 105 g Wasser langsam zu 2000 g gepulverter Kartoffelstärke (1658,9 g wasserfrei) zugegeben und innig damit gemischt. Das Reaktionsgefäß wurde dann evakuiert und mit Stickstoff in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise gereinigt. Innerhalb einer Stunde wurden dann 86,5 g Triäthylamin unter Bewegung und anschließend in 17 Stunden langsam 880,4 g Äthylenoxyddampf zugegeben, während die Mischung bei einer 31° C nicht übersteigenden Temperatur und etwa auf Atmosphärendruck, außer am Anfang und Ende, gehalten wurde. Die Reaktion war nach 27 Stunden beendet. Die Oxyäthylstärke wurde als weißes Pulver in einer Ausbeute von etwa 95%, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Stärke, des Äthylenoxyds und Triäthylamins, gewonnen. Sie war in kaltem Wasser unlöslich, löste sich jedoch in heißem (90° C) Wasser unter Rühren zu einer klaren stabilen Lösung. Eine heiß daraus hergestellte 5%ige Lösung besaß eine Viskosität von 2100 Centipoise bei 20° C und einen pH-Wert von 6.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von fester, granulierter, wasserlöslicher Oxyalkylstärke durch Umsetzung von Stärke mit einem 1,2-Alkylenoxyd bei Temperaturen zwischen 15 und 50° C in Gegenwart von Feuchtigkeit und Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß feinverteilte, nicht gequollene Stärke oder dextrinhaltige Stärke mit 20 bis 75 Gewichtsprozent des Stärkegewichts an 1,2-Alkylenoxyd in Gegenwart von 10 bis 25 Gewichtsprozent Feuchtigkeit und 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines tertiären Alkylamins mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe oder Triphenylamin umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von kaltwasserlöslichen Oxyalkylstärken 40 bis 75 Gewichtsprozent des Stärkegewichts an Propylenoxyd oder höheren 1,2-Alkylenoxyden oder statt dessen 50 bis 75 Gewichtsprozent Äthylenoxyd verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Reaktionstemperaturen über 35° C oder bei Verwendung von mehr als 55 Gewichtsprozent des Stärkegewichts an Alkylenoxyd ein inertes, nicht lösendes Verdünnungsmittel für die Stärke verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von heißwasserlöslichen Oxyalkylstärken 20 bis 40 Gewichtsprozent

des Stärkegewichts an Alkylenoxyd verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Verdünnungsmittel ein sekundäres oder tertiäres substituiertes oder nicht substituiertes Alkanol mit 3 bis 10 Kohlenstoff-

atomen oder Di-n-butyläther, Toluol oder Methylisobutylketon verwendet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 516 634;
schweizerische Patentschrift Nr. 276 408.

BEST AVAILABLE COPY